

14. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 8]

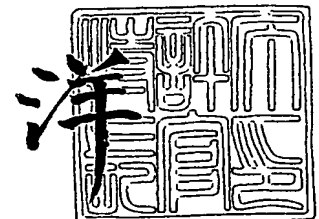
出 願 人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01464
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
G02F 1/1341
G02F 1/133

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 谷川 満

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 渡邊 貴志

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 尾山 雄一

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 山本 拓也

【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-284115
【出願日】 平成15年 7月31日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを 1 分子中に有するラジカル重合開始剤と、硬化性樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物であって、

前記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した 350 nm におけるモル吸光係数が $200 \sim 1 \text{ 万 M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である

ことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した 430 nm におけるモル吸光係数が $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

硬化性樹脂は、1 分子中に水素結合性官能基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

水素結合性官能基は、ウレタン基及び／又は水酸基であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

ラジカル重合開始剤は、硬化性樹脂と反応して結合し得る反応性官能基を有することを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

硬化性樹脂と反応して結合し得る反応性官能基は、少なくとも 1 つが（メタ）アクリル基及び／又はエポキシ基であることを特徴とする請求項 5 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

ラジカル重合開始剤に光を照射することにより発生した活性ラジカルのいずれもが、少なくとも 1 つ以上の水素結合性官能基と硬化性樹脂と反応して結合し得る反応性官能基とを有することを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

ラジカル重合開始剤は、数平均分子量が 300 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項 10】

請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用封口剤。

【請求項 11】

請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含むことを特徴とする液晶表示素子用上下導通材料。

【請求項 12】

請求項 9 記載の液晶表示素子用シール剤、請求項 10 記載の液晶表示素子用封口剤、及び請求項 11 記載の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料及び液晶表示素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つとして用いた場合に、硬化時に照射する紫外線により液晶を損傷させることのない硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔において対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スパーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い；プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示装置にあっては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。

【0004】

これに対して、硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により長形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、必要に応じて液晶アニール時に加熱して更に硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

【0005】

従来工法に用いられるシール剤としては、例えば、特許文献1に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の部分（メタ）アクリル化物を主成分とする接着剤が開示されている。この他にも同様のシール剤が、特許文献2、特許文献3又は特許文献4等が開示されている。また、特許文献5には、（メタ）アクリレートの主成分とする液晶シール剤が開示されている。

【0006】

従来、これらのシール剤を用いて滴下工法により液晶表示素子を製造する場合、シール剤を十分に硬化させるためには、波長が350nm未満の高いエネルギーを有する紫外線を照射する必要がある。

しかしながら、滴下工法による液晶表示素子の製造では、シール剤を硬化させるために

照射する紫外線が液晶にも少なからず照射されるため、波長が短く高エネルギーの紫外線によりシール剤を硬化させると、同時に液晶の劣化も発生し、液晶表示素子の表示品位を著しく低下させ、信頼性を低下させるという問題があった。また、シール剤と同様の硬化性樹脂組成物を用いて上下導通材料とした場合にも、シール剤と同様の問題があった。

【特許文献1】特開平6-160872号公報

【特許文献2】特開平1-243029号公報

【特許文献3】特開平7-13173号公報

【特許文献4】特開平7-13175号公報

【特許文献5】特開平7-13174号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つとして用いた場合に、硬化させる際に照射する紫外線により液晶が劣化することがなく、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始剤と水素結合性官能基とを1分子中に有するラジカル重合開始剤と、硬化性樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した350 nmにおけるモル吸光係数が200～1万 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ である硬化性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0009】

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤と硬化性樹脂とを含有する。

上記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した350 nmにおけるモル吸光係数の下限が200 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 、上限が1万 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ である。200 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 未満であると、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、波長350 nm程度の紫外線を照射することで迅速かつ十分に硬化させることができなくなり、1万 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ を超えると、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、波長350 nm程度の紫外線を照射したときに表面のみが先に硬化してしまい、内部を十分に硬化させることができない。好ましい下限は300 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 、好ましい上限は3000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ である。

【0010】

なお、本明細書において、上記モル吸光係数とは、下記式(1)に示す上記ラジカル重合開始剤を含むアセトニトリル溶液についてのランバート・ベールの式によって定められる ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) の値を意味する。

【0011】

【数1】

$$\log(I_0/I) = \epsilon c d \quad (1)$$

【0012】

なお、上記式(1)中、 I は透過光の強度、 I_0 はアセトニトリル純溶媒の透過光の強度、 c はモル濃度(M)、 d は溶液層の厚み(cm)を表し、 $\log(I_0/I)$ は吸光度を表す。

【0013】

上記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した430 nmにおけるモル吸光

係数が $100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。 $100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超えると、可視光域の波長の光により活性ラジカルが発生することとなり、取扱い性が非常に悪くなる。

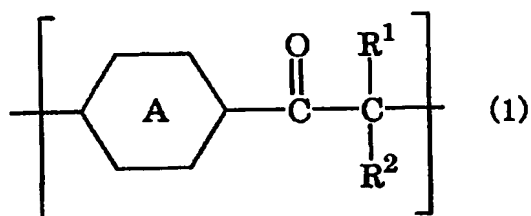
【0014】

上記ラジカル重合開始剤は、光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを1分子中に有する。

上記ラジカル重合開始基としては、例えば、カルボニル基、イオウ含有基、アゾ基、有機過氧化物含有基等が挙げられるが、なかでも、下記一般式(1)～(4)で表わされる構造を有する基等が好適である。

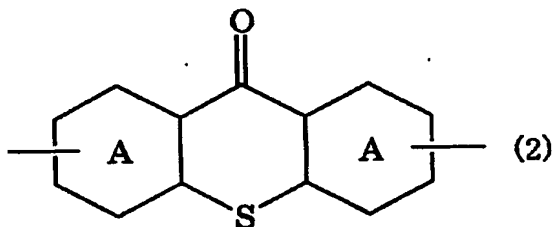
【0015】

【化1】



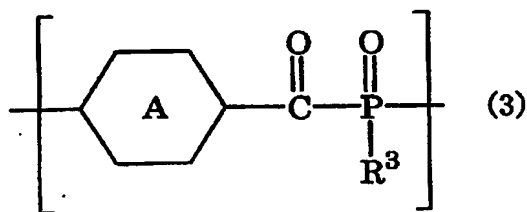
【0016】

【化2】



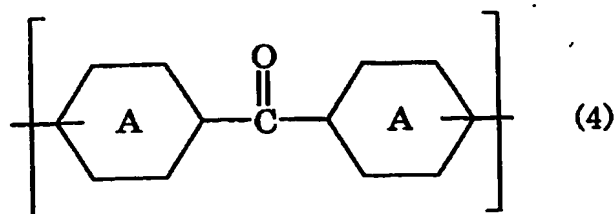
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】

上記一般式(1)～(4)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立的に、炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子、水酸基、炭素原子数1～6のアルコキシル基、(メタ)アクリル基、フェニル基を表し、

【0020】

【化5】



【0021】

は、炭素原子数1～6のアルキル基又はハロゲン基を有してもよい芳香環を表わす。

【0022】

なかでも、活性ラジカルの発生効率の面から上記一般式(1)で表される構造を有する基がより好ましい。

【0023】

また、上記ラジカル重合開始剤から発生した活性ラジカルで消費される(メタ)アクリル基(アクリル基の転化率)は、90%以上であることが好ましい。90%未満であると、本発明の硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合、液晶再配向時の加熱で硬化性樹脂組成物中の未重合又は未架橋成分が液晶中に溶出して液晶の配向が阻害され、色ムラが生じる原因の一つになることがある。

【0024】

上記水素結合性官能基としては、水素結合性を有する官能基又は残基等であれば特に限定されず、例えば、OH基、NH₂基、NHR基(Rは、芳香族又は脂肪族炭化水素、及びこれらの誘導体を表す)、COOH基、CONH₂基、NHOH基等や、分子内にNHCO結合、NH結合、CONHCO結合、NH-NH結合等の残基を有する基等が挙げられる。

上記ラジカル重合開始剤がこのような水素結合性官能基を有することにより、未硬化の本発明の硬化性樹脂組成物が液晶に接した場合であってもラジカル重合開始剤が溶出しにくくなり、液晶汚染が生じにくくなる。

【0025】

上記ラジカル重合開始剤は、更に、後述する硬化性樹脂と反応して結合し得る反応性官能基を有することが好ましい。

上記反応性官能基としては、重合反応により硬化性樹脂と結合できる官能基であれば特に限定されず、例えば、エポキシ基やオキシタニル基等の環状エーテル基、(メタ)アクリル基、スチリル基等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル基又はエポキシ基が好適である。

このような反応性官能基を分子中に有することにより、上記ラジカル重合開始剤自体が、硬化性樹脂と共重合体を形成して固定されることから、重合終了後にも重合開始剤の残渣体が液晶中に溶出することがなく、また、液晶再配向時の加熱によってアウトガスになることもない。

【0026】

また、光を照射することによりラジカル重合開始基が解離して2つの活性ラジカルを発生するラジカル重合開始剤では、発生した活性ラジカルが、(メタ)アクリル基等のラジカル重合性官能基に付加する前に水素引き抜き等で活性ラジカルが失活すると、液晶中への溶出が発生したり、硬化後にアウトガスになったりすることがある。そのため、上記ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合開始基が光を吸収して2つの活性ラジカルに解離したときに、それぞれ少なくとも1つの水素結合性官能基と反応性官能基とを有することが好ましい。即ち、上記反応性官能基は、光を照射することにより上記ラジカル重合開始基が解離して2つの活性ラジカルが生じた場合に、いずれの活性ラジカルも少なくとも1つの水素結合性官能基と反応性官能基とを有するように分子中に配置されていることが好ましい。これにより、生じた全ての活性ラジカルが硬化性樹脂と共重合体を形成して固定されることから、重合終了後にもラジカル重合開始剤の残渣体が液晶中に溶出することがなく

、また、ラジカル重合開始剤の残渣体は硬化後の硬化物に取り込まれるため、液晶再配向時の加熱によってアウトガスになることもない。

【0027】

上記ラジカル重合開始剤は、数平均分子量の好ましい下限は300である。300未満であると、ラジカル重合開始剤成分が液晶へ溶出し、液晶の配向を乱しやすくなることである。好ましい上限は3000である。3000を超えると、本発明の硬化性樹脂組成物の粘度の調整が困難になることがある。

【0028】

上記ラジカル重合開始剤の製造方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸クロリドを用いて、1分子中に、上記ラジカル重合開始基と水酸基とを有するアルコール誘導体を(メタ)アクリル酸エステル化する方法；1分子中に、上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを有する化合物と、エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物の一方のエポキシ基とを反応させる方法；上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物の一方のエポキシ基とを反応させ、更に、残りのエポキシ基を(メタ)アクリル酸又は活性水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーやスチレンモノマー等と反応させる方法；上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、環状エステル化合物又は水酸基を有するカルボン酸化合物等とを反応させ、更に、上記水酸基を(メタ)アクリル酸エステル化する方法；上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、二官能イソシアネート誘導体とからウレタン誘導体を合成し、更に、もう一方のイソシアネートを(メタ)アクリル酸、グリシドール、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、スチレンモノマー等と反応させる方法等が挙げられる。

【0029】

上記エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物としては、例えば、二官能エポキシ樹脂化合物が挙げられる。

上記二官能エポキシ樹脂化合物としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等、これらを水添加したエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン等をエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエン又はニトリルブタジエンゴム(NBR)等を含有するゴム変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらの二官能エポキシ樹脂化合物は、固体状であってもよく、液体状であってもよい。

【0030】

上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0031】

上記二官能イソシアネート誘導体としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、トリジンジイソシアネート(TPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMMDI)等が挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物において、上述のラジカル重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0032】

本発明の硬化性樹脂組成物における上記ラジカル重合開始剤の配合量の好ましい下限は、後述する硬化性樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部、好ましい上限は 15 重量部である。0.1 重量部未満であると、本発明の硬化性樹脂組成物を十分に硬化させることができないことがあり、15 重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。より好ましい下限は 1 重量部、より好ましい上限は 7 重量部である。

【0033】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有する。

硬化性樹脂は、ラジカル重合性官能基を有し紫外線等の光を照射することにより重合して硬化するものである。なお、上記ラジカル重合性官能基とは、紫外線によって重合しうる光反応性官能基を意味し、上記硬化性樹脂の 1 分子中における上記光反応性官能基数の好ましい上限は 6 である。6 より多いと、硬化収縮が大きくなり、接着力低下の原因となることがある。

また、本発明の硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合、樹脂成分の液晶中への溶出の低減という観点から、上記硬化性樹脂は、その分子内に水素結合性官能基を持つものが好ましく、更に好ましくは水酸基やウレタン結合を有するものである。

また、硬化後に未反応の樹脂をできるだけ残存させないために付加反応性官能基を 1 分子中に 2 つ以上有することが好ましい。この範囲にあることで、重合又は架橋反応後に、残存する未反応化合物が極めて少なくなり、本発明の硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に液晶を汚染することがない。

【0034】

このような硬化性樹脂としては、例えば、(メタ) アクリル酸エステル、エチレン誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。なかでも、紫外線の照射により発生した活性ラジカルで速やかに重合又は架橋が進行する点から (メタ) アクリル酸エステルであることが好ましい。

【0035】

上記 (メタ) アクリル酸エステルとしては、ウレタン結合を有するウレタン (メタ) アクリレート、グリシジル基を有する化合物を (メタ) アクリル酸で変性したエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0036】

上記ウレタン (メタ) アクリレートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートとアクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート等のイソシアネートと付加反応する反応性化合物との誘導体が挙げられる。これらの誘導体はカプロラクトンやポリオール等で鎖延長させてもよい。また、市販品としては、例えば、U-122P、U-340P、U-4HA、U-1084A (いずれも新中村化学社製) や、KRM7595、KRM7610、KRM7619 (いずれもダイセルUCB社製) 等が挙げられる。

【0037】

上記エポキシ (メタ) アクリレートとしては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂やプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸とから誘導されたエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。また、市販品としては、例えば、EA-1020、EA-6320、EA-5520 (いずれも新中村化学社製) や、エポキシエステル 70PA、エポキシエステル 3002A (いずれも共栄社化学社製) 等が挙げられる。

【0038】

上記硬化性樹脂は、上記 (メタ) アクリル酸エステル等のラジカル重合性官能基の他に、更に、エポキシ基やオキセタン基等の環状エーテル基等の熱反応性官能基を 1 分子中に有していてもよい。このような官能基を有する場合には、本発明の硬化性樹脂組成物は、光硬化型と熱硬化型との併用タイプとなり滴下工法により液晶表示素子を作成する際に、

予め光硬化で仮留めした後、熱硬化で完全に硬化させることができ、より高精度かつ容易な作業が可能になるほか、液晶の汚染も防止することができる。

【0039】

上記1分子中にラジカル重合性官能基と熱反応性官能基を有する樹脂としては特に限定されず、例えば、部分(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂、ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0040】

上記部分(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂等を部分(メタ)アクリル化した物等が挙げられる。

【0041】

このような部分(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂の原料エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型として、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビフェニルノボラック型、トリスフェノールノボラック型、ジシクロペンタジエンノボラック型等が挙げられ、ビスフェノール型としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型、水添ビスフェノール型、ポリオキシプロピレンビスフェノールA型環式脂肪族エポキシ等が挙げられる。

【0042】

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロンN-740、N-770、N-775(いずれも大日本インキ化学社製)、エピコート152、エピコート154(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等が挙げられる。

上記クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロンN-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-665-EXP、N-672-EXP(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

【0043】

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン850、エピクロン860、エピクロン4055(いずれも大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

【0044】

上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピコート807(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン830(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

【0045】

上記環式脂肪族エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、セロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド3000(いずれもダイセル・ユーシービー社製)等が挙げられる。

【0046】

上記エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物は、例えば、上記エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られる。

上記エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との配合量を適宜変更することにより、所望のアクリル化率のエポキシ樹脂を得ることができる。上記エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との配合量としては、好ましくは、エポキシ基1当量に対してカルボン酸の下限が0.1当量、上限が0.5当量であり、より好ましくは、エポキシ基1当量に対してカルボン酸の下限が0.2当量、上限が0.4当量である。

【0047】

上記ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂は、例えば、以下の方法によって得られるものである。

ポリオールと2官能以上のイソシアネートとを反応させ、更にこれに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマー及びグリシドールを反応させる方法;ポリオールを用いず、2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーやグリシドールを反応させる方法等によって得ることができる。

また、上記ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂は、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートモノマーにグリシドールを反応させる方法によっても得ることができる。具体的には、例えば、まず、トリメチロールプロパン1モルとイソホロンジイソシアネート3モルとを錫系触媒下反応させる。得られた化合物中に残るイソシアネート基と水酸基とを有するアクリルモノマーであるヒドロキシエチルアクリレート、及び、水酸基を有するエポキシであるグリシドールを反応させる方法が挙げられる。

【0048】

上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール等が挙げられる。

【0049】

上記イソシアネートとしては、2官能以上であれば特に限定されず、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、トリジンジイソシアネート(TPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)等が挙げられる。

【0050】

上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0051】

本発明の硬化性樹脂組成物は、接着性をより向上させるために、更に、熱硬化性樹脂を含有してもよい。上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂やオキセタン樹脂等が挙げられる。

【0052】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型樹脂、クレゾールノボラック型樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0053】

上記硬化性樹脂が環状エーテル基を含有し熱硬化性を有する場合や、上記熱硬化性樹脂を含有する場合には、本発明の硬化性樹脂組成物は、更に硬化剤を含有してもよい。上記硬化剤は、硬化物の接着性、耐湿性を向上させることができる。

上記硬化剤としては、融点が100℃以上の潜在性硬化剤が好適に用いられる。融点が100℃未満の硬化剤を使用すると保存安定性が著しく悪くなることがある。このような硬化剤としては、例えば、1,3-ビス[ヒドラジノカルボノエチルー5-イソプロピルヒダントイン]等のヒドラジド化合物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、1-シアノエチルー2-フェニルイミダゾール、N-[2-(2-メチルー1-イミダゾリル)エチル]尿素、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1')]エチル-s-トリアジン、N,N'-ビス(2-メチルー1-イミダゾリルエチル)尿素、N,N'-(2-メチルー1-イミダゾリルエチル)-アジポアミド、2-フェニルー4-メ

チルー5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニルー4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、変性脂肪族ポリアミン、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、固体硬化剤粒子の表面が微粒子により被覆されている被覆硬化剤を用いてもよい。

【0054】

上記硬化剤の配合量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂100重量部に対して1重量部、好ましい上限は60重量部である。この範囲外であると、硬化物の接着性が低下し、高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まることがある。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は50重量部である。

【0055】

本発明の硬化性樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤は、ガラス基板等との接着性を向上させる接着助剤としての役割を有する。

上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、ガラス基板等との接着性向上効果に優れ、硬化性樹脂と化学結合することにより液晶中への流出を防止することができることから、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スペーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】

本発明の硬化性樹脂組成物は、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善等の目的にフィラーを含有してもよい。上記フィラーとしては特に限定されず、例えば、シリカ粒子、アルミナ、タルク等が挙げられる。

【0057】

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、必要に応じて、粘度調整の為に反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整の為にポリマービーズ等のスペーサー、3-*p*-クロロフェニルー1, 1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含有してもよい。

【0058】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記ラジカル重合開始剤以外の成分のアセトニトリル中で測定した350nmにおけるモル吸光係数の上限が $100\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが好ましい。 $100\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を超えると、本発明の硬化性樹脂組成物に照射した紫外線のうち、上記ラジカル重合開始剤が吸収する量が少なくなり、該ラジカル重合開始剤が解離して硬化性樹脂を十分に重合させることが困難となることがある。

【0059】

上記ラジカル重合開始剤のアセトニトリル中で測定した350nmにおけるモル吸光係数にラジカル重合開始剤の配合量(重量%)を掛けた値に対する、上記ラジカル重合開始剤以外の成分のアセトニトリル中で測定した350nmにおけるモル吸光係数にラジカル重合開始剤以外の配合量(重量%)を掛けた値が50以下であることが好ましい。50を超えると、上記ラジカル重合開始剤以外の成分の配合量が多くなりすぎ、本発明の硬化性樹脂組成物に照射した紫外線のうち、上記ラジカル重合開始剤が吸収する量が少なくなりすぎ、ラジカル重合開始剤が解離して硬化性樹脂を十分に重合させることが困難になることがある。

【0060】

本発明の硬化性樹脂組成物は、ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が 150 N/cm^2 以上であることが好ましい。 150 N/cm^2 未満であると、得られる液晶表示素子の強度が不足することがある。

なお、上記接着強度は、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて2枚のガラス基板

を接着し硬化させた後、2枚のガラス基板を剥離するのに要する引張強度から求めることができる。

【0061】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 100 kHz における誘電率が3以上であることが好ましい。体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、本発明の硬化性樹脂組成物がイオン性の不純物を含有していることを意味し、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に通電時にイオン性不純物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。また、液晶の誘電率は、通常 $\epsilon_{//}$ （平行）が10、 ϵ_{\perp} （垂直）が3.5程度であることから、誘電率が3未満であると、硬化性樹脂組成物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。

【0062】

本発明の硬化性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤及び必要に応じて配合される添加剤等を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

【0063】

本発明の硬化性樹脂組成物は、光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始基と、水素結合性官能基とを1分子中に併せ持つラジカル重合開始剤を含有することから、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、滴下工法等において未硬化の状態で液晶に触れても、重合開始剤が液晶中に流出して汚染することがない。また、ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で 350 nm におけるモル吸光係数が $200 \sim 1 \text{ 万 M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるため、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、これらを硬化させる際に照射する紫外線の波長を 350 nm 以上のエネルギーの低いものとすることができ、液晶が劣化することもない。

従って、本発明の硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いて得られた液晶表示素子は、信頼性の高い品質を有し、事務機器、家電製品、自動車計器などの文字や記号の表示パネルとして好適に使用することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤又は液晶表示素子用封口剤もまた、本発明の1つである。

【0064】

また、液晶表示素子には、一般的に、2枚の透明基板上の対向する電極間を上下導通させるために、上下導通材料が使用されている。上記上下導通材料は通常、硬化性樹脂組成物に導電性微粒子が含有されて構成されている。

本発明の硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含む液晶表示素子用上下導通材料もまた、本発明の1つである。

【0065】

上記導電性微粒子としては特に限定されず、例えば、金属微粒子；樹脂基材微粒子に金属メッキを施したもの（以下、金属メッキ微粒子という）；樹脂基材微粒子に金属メッキを施した後樹脂等で被覆したもの（以下、被覆金属メッキ微粒子という）；更にこれらの金属微粒子、金属メッキ微粒子、被覆金属メッキ微粒子で表面に突起を有するもの等が挙げられる。なかでも、樹脂組成物中への均一分散性や導電性に優れることから、金メッキを施した金属メッキ微粒子や被覆金属メッキ微粒子が好ましい。

【0066】

上記導電性微粒子の、上記硬化性樹脂組成物100重量部に対する配合量の好ましい下限は0.2重量部、好ましい上限は5重量部である。

【0067】

本発明の液晶表示素子用上下導通材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば

、上記硬化性樹脂組成物、上記導電性微粒子等を所定の配合量となるように配合し、真空遊星式攪拌装置等で混合する方法等が挙げられる。

【0068】

本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いて液晶表示素子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の何れか一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤を液晶注入口が解放された所定のパターンとなるように塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。更に、もう一方の透明基板に、本発明の液晶表示素子用上下導通材料を所定の電極上に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。なお、上下導通材料を用いる代わりにシール剤に導電性微粒子を含有させ、上下導通を図ることも可能である。次いで、上記2枚の透明基板をスペーサーを介して対向させ、位置合わせを行いながら重ね合わせる。その後、透明基板のシール部及び上下導通材料部に350nm以上の紫外線を照射して硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料が熱硬化性を有する場合には、更に100～200℃のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させる。最後に液晶注入口より液晶を注入し、本発明の液晶表示素子用封口剤を用いて注入口を塞ぎ、液晶表示素子を作製する。

【0069】

また、滴下工法による液晶表示素子の製造方法としては、例えば、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長形状のシールパターンを形成する。更に、もう一方の透明基板に、本発明の液晶表示素子用上下導通材料をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により所定の電極上に上下導通用パターンを形成する。なお、上下導通材料を用いる代わりにシール剤に導電性微粒子を含有させ、上下導通を図ることも可能である。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を上下導通材料未硬化の状態を重ねあわせ、シール部及び上下導通材料部に350nm以上の紫外線を照射して硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料が熱硬化性を有する場合には、更に100～200℃のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

【0070】

本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

【0071】

本発明の液晶表示素子は、液晶比抵抗の保持率が10%以上であることが好ましい。10%未満であると、液晶の配向が阻害されて色ムラが生じる原因の一つとなることがある。より好ましくは50%以上である。なお、上記液晶比抵抗は、公知の液晶比抵抗測定装置等を使用することにより測定することができ、液晶比抵抗の保持率は、下記式により求めることができる。

【0072】

【数2】

$$\text{液晶比抵抗保持率 (\%)} = \frac{\text{(シール剤添加後の使用液晶比抵抗)}}{\text{シール剤未添加での使用液晶比抵抗}} \times 100$$

【0073】

また、本発明の液晶表示素子は、ネマティックー等方性液体転移点(N-I点)変化が3℃以下であることが好ましい。3℃を超えると、液晶の配向が阻害されて色ムラが生じる原因の一つとなることがある。なお、上記ネマティックー等方性液体転移点(N-I点)は、公知の熱分析装置等を使用することにより測定することができ、ネマティックー等

方性液体転移点 (N-I 点) 変化は、下記の式により求めることができる。

【0074】

【数3】

$N-I \text{ 点変化 } (^{\circ}\text{C}) = (\text{シール剤未添加での液晶の } N-I \text{ 点})$

$- (\text{シール剤添加での液晶の } N-I \text{ 点})$

【発明の効果】

【0075】

本発明の硬化性樹脂組成物は、光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを1分子中に有するラジカル重合開始剤と、硬化性樹脂とを含有することから、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、滴下工法等において未硬化の状態で液晶に触れても、重合開始剤が液晶中に流出して汚染することがない。また、ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で350nmにおけるモル吸光係数が $200 \sim 1 \text{ 万 M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるため、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤又は液晶表示素子用上下導通材料として用いた場合に、これらを硬化させる際に照射する紫外線の波長を350nm以上のエネルギーの低いものとすることができ、液晶が劣化することもない。

従って、本発明の硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いて得られた液晶表示素子は、信頼性の高い品質を有し、事務機器、家電製品、自動車計器などの文字や記号の表示パネルとして好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0076】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

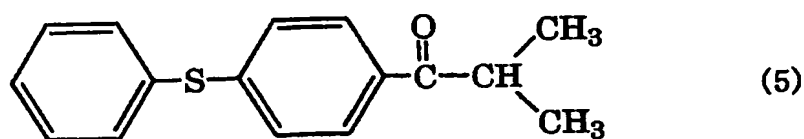
【0077】

化合物(1)の合成

滴下ロート、メカニカルスターラー、塩化水素ガストラップ付き3つ口フラスコに、フェニルスルフィド(10mol)、塩化アルミニウム(10mol)、二硫化炭素(2L)を入れ0℃下で攪拌した。その反応溶液にイソブチリクロライド(10mol)を反応溶液が10℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に室温で24時間攪拌した。その反応溶液に氷水を加え反応を停止させ、有機層をクロロホルムで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その溶液を減圧下で濃縮し精製することにより下記式(5)に示す構造の化合物(1)を得た。

【0078】

【化6】



【0079】

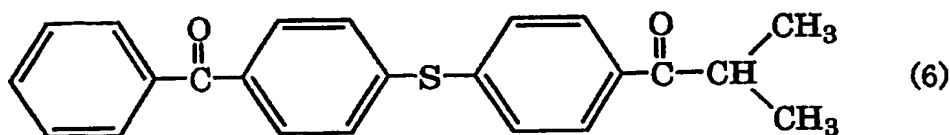
化合物(2)の合成

滴下ロート、メカニカルスターラー、塩化水素ガストラップ付き3つ口フラスコに、化合物(1)(5mol)、塩化アルミニウム(5mol)、二硫化炭素(1L)を入れ0℃下で攪拌した。その反応溶液にベンゾイルクロライド(5mol)を反応溶液が10℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってからさらに室温で24時間攪拌した。その反応溶液に氷水を加え反応を停止させ、有機層をクロロホルムで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その溶液を減圧下で濃縮

し精製することにより下記式 (6) に示す構造の化合物 (2) を得た。

【0080】

【化7】



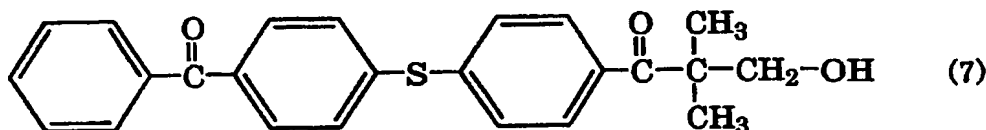
【0081】

ラジカル重合開始剤 A の合成

窒素下のフラスコに化合物 (2) (2 mol)、ジメチルスルフォキシド (2 L) を入れ、更に水酸化カリウムのメタノール溶液 (水酸化カリウム: 2 mol / エタノール: 100 mL) を加え室温で攪拌した。その溶液にパラホルムアルデヒド (アルデヒド単位として 2 mol) を加え室温で 5 時間攪拌した。その溶液に塩酸を加えて中和し、有機層を酢酸エチルで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶液を減圧下で濃縮し精製することにより下記式 (7) に示す構造のラジカル重合開始剤 A を得た。

【0082】

【化8】



【0083】

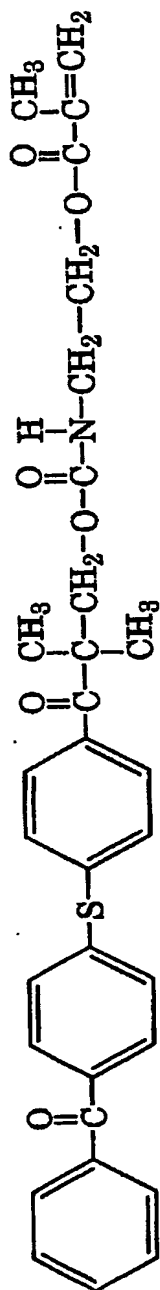
ラジカル重合開始剤 B の合成

反応フラスコに化合物 (2) (1 mol) を入れ乾燥 air 雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート 0.001 mol、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート (昭和電工社製) 1 mol をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に 90℃ で赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで 90℃ で反応させ、その後精製を行い下記式 (8) に示す構造のラジカル重合開始剤 B を得た。

【0084】

【化 9】

(8)



【0085】

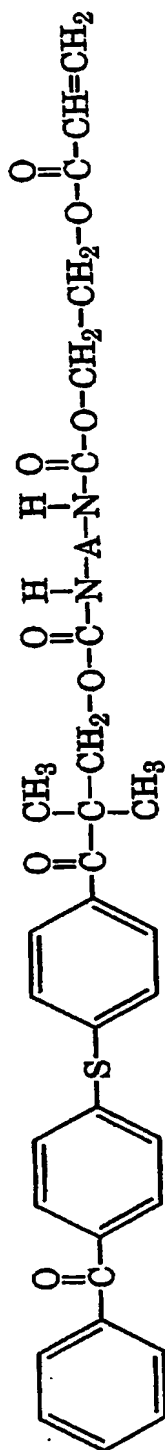
ラジカル重合開始剤Cの合成

反応フラスコに化合物(2)(1mol)を入れ乾燥air雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート(0.001mol)、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(デグサ社製、0.5mol)を反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから2-ヒドロキシエチルアクリレート(0.5mol)を加え反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(9)に示す構造のラジカル重合開始剤Cを得た。

【0086】

【化 1 0】

(6)



【 0 0 8 7 】

【0087】
ただし、式(9)中Aは、2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン基を表す。

【 0 0 8 8 】

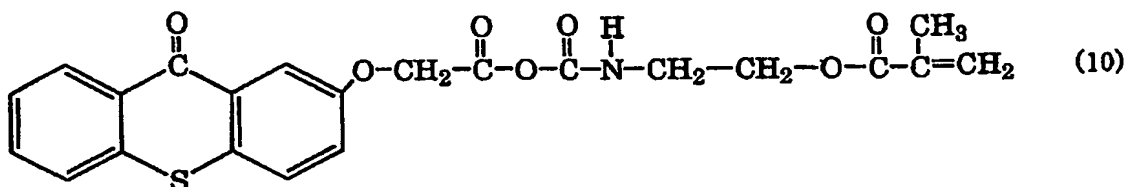
ラジカル重合開始剤 D の合成
反応フラスコに 2-カルボキシシルメトキシチオキサノン-9-オン (1 mol) を入れ乾燥 air 雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート 0.001 mol

出証特2004-3074998

1、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート（昭和電工社製）1molをゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に90℃で赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式（10）に示す構造のラジカル重合開始剤Dを得た。

【0089】

【化11】



【0090】

（実施例1）

ラジカル重合開始剤A 2重量部、部分アクリレート化エポキシ樹脂（ダイセル・ユーシービー社製、UVAC1561）40重量部、ビスフェノールAエポキシアクリレート樹脂（ダイセル・ユーシービー社製、EB3700）20重量部を配合し、これを70℃に加熱してラジカル重合開始剤Aを溶解させた後、遊星式攪拌装置を用いて攪拌し混合物を得た。

この混合物に充填剤として球状シリカ（アドマテックス社製、SO-C1）15重量部、エポキシ熱硬化剤（大塚化学社製、ADH）5重量部、カップリング剤（信越化学社製、KBM403）1重量部を配合し遊星式攪拌装置にて攪拌した後、セラミック3本ロールにて分散させて硬化性樹脂組成物を得た。

【0091】

得られた硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子（積水化学工業社製、ミクロパールSP-2055）1重量部を分散させ、液晶表示素子用シール剤として、2枚のラビング済み配向膜及び透明電極付きガラス基板の一方にディスペンサーで塗布した。

続いて液晶（チッソ社製、JC-5004LA）の微小滴を透明電極付きガラス基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明電極付きガラス基板を貼り合わせ、シール剤部分に350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを用いて50mW/cm²で20秒照射して硬化させて液晶表示素子を得た。

【0092】

（実施例2）

実施例1のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Bを用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

。

【0093】

（実施例3）

実施例1のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Cを用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

。

【0094】

（実施例4）

実施例1のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Dを用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

。

【0095】

【比較例 1】

実施例 1 のラジカル重合開始剤 A の代わりにイルガキュア 2959 (長瀬産業社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0096】

【比較例 2】

実施例 1 のラジカル重合開始剤 A の代わりにイルガキュア 651 (長瀬産業社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0097】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2 で得られたラジカル重合開始剤、硬化性樹脂組成物及び液晶表示素子を以下の方法で評価し、それぞれの結果を下記表 1 に示した。

【0098】

(モル吸光係数の測定)

紫外外部吸光スペクトル用アセトニトリル (同仁化学社製) を用いて試料濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ になるようにラジカル重合開始剤溶液を調製し、光路長 (1 cm) の石英セルに入れて分光光度計 (UV-2450、島津製作所社製) を用いて吸光度の測定を行った。モル吸光係数は、測定された吸光度を溶液のモル濃度 (M) とセルの厚み (cm) で割った値とした。

【0099】

(液晶比抵抗保持率の測定)

アンプル瓶 (内径: 10.0 mm) に硬化性樹脂組成物 0.5 g を入れ、液晶 0.5 g を加えた。この瓶を 120℃ のオーブンに 1 時間投入し、室温 (25℃) に戻ってから液晶部分を液晶比抵抗測定装置 (KEITHLEY Instruments 社製、6517A)、電極に液体用電極 (安藤電気社製、LE-21 型) を用い、標準温度湿度状態 (20℃、65% RH) で液晶比抵抗を測定した。なお、液晶比抵抗保持率は、下記式により求めた。

【0100】

【数 4】

$$\text{液晶比抵抗保持率 (\%)} = (\text{シール剤添加後の使用液晶比抵抗} / \text{シール剤未添加での使用液晶比抵抗}) \times 100$$

【0101】

(ネマティック-等方性液体転移点 (N-I 点) 変化測定)

アンプル瓶 (内径: 10.0 mm) に硬化性樹脂組成物 0.5 g を入れ、液晶 0.5 g を加えた。この瓶を 120℃ のオーブンに 1 時間投入し、室温 (25℃) に戻ってからアルミパンに液晶部分を入れ昇温速度 10℃/分で測定しピーク温度を測定した。なお、熱分析装置としては、MDSC (TA Instruments 社製) を使用した。ネマティック-等方性液体転移点変化は、下記式により求めた。

【0102】

【数 5】

$$\text{N-I 点変化 (℃)} = (\text{シール剤未添加での液晶の N-I 点}) - (\text{シール剤添加での液晶の N-I 点})$$

【0103】

(アクリル基の転化率測定)

得られた硬化性樹脂組成物 100 重量部にスパーサー微粒子 (積水化学工業社製、ミク

ロパールSP-2055)1重量部を分散させ、ガラス(コーニング1737)の中央部に取り、他のガラス(コーニング1737)をその上に重ね合わせて硬化性樹脂組成物を押し広げて厚みを均一にして試験片を作製した。

作製した試験片に350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを50mW/cm²で20秒間照射した。その後試験片の一方のガラスを剥がし、赤外分光光度計(EXCALIBUR FTS3000MX、BIO RAD社製)を用いて測定を行った。別途測定した硬化前のアクリル基のピーク面積(815~800cm⁻¹)と硬化後のアクリル基のピーク面積(815~800cm⁻¹)をリファレンスピーク面積(845~820cm⁻¹)として比較することにより転化率を算出した。アクリル基の転化率は下記式より算出した。

【0104】

アクリル基の転化率 = $\{1 - (\text{硬化後のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化後のリファレンスピーク面積}) / (\text{硬化前のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化前のリファレンスピーク面積})\} \times 100$

【0105】

(接着性評価)

硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、ミクロパールSP-2055)1重量部を分散させ、スライドガラスの中央部に取り、他のスライドガラスをその上に重ね合わせて硬化性樹脂組成物を押し広げて厚みを均一にし、350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを用い50mW/cm²で20秒照射した。その後120℃、1時間の加熱を行い、接着試験片を得た。この試験片についてテンションゲージを用いて接着強度を測定した。

【0106】

(液晶表示パネル評価(色ムラ評価))

得られた液晶表示素子について、作製直後、及び、65℃95%RHの条件下で1000時間の動作試験後におけるシール剤付近の液晶配向乱れを目視により以下の基準で評価した。なお、サンプル数は6とした。

- ◎: 色ムラが全くない
- : 色ムラが微かにある
- △: 色ムラが少しある
- ×: 色ムラがかなりある

【0107】

【表1】

	モル吸光係数 (M ⁻¹ ・cm ⁻¹)	液晶比抵抗保持率 (%)	N-I点 変化 (℃)	アクリル基転化率 (%)	接着性評価 (N/cm ²)	液晶表示パネル評価
実施例1	1900	80	-1.6	95	450	◎
実施例2	1500	70	-1.8	95	420	◎
実施例3	1200	65	-1.4	95	410	◎
実施例4	1200	75	-1.8	90	480	◎
比較例1	50	40	-1.4	20	400	×
比較例2	150	5	-6.5	80	360	△

【0108】

(実施例5)

実施例1と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、ミクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

【0109】

透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に

上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。

【0110】

得られた液晶表示素子について、液晶表示パネル評価（色ムラ評価）を同様に行い、上下導通材料付近の液晶配向乱れを目視で観察したところ、色ムラが全くなかった。また、導通性も良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明によれば、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つとして用いた場合に、硬化させる際に照射する紫外線により液晶が劣化することがなく、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子を提供することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】特に滴下工法による液晶表示素子の製造において液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つとして用いた場合に、硬化させる際に照射する紫外線により液晶が劣化することがなく、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子を提供する。

【解決手段】光を照射することにより活性ラジカルを発生するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを1分子中に有するラジカル重合開始剤と、硬化性樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した350 nmにおけるモル吸光係数が200～1万 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である硬化性樹脂組成物。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社